

JÜRGEN FALBE, RUDOLF PAATZ UND FRIEDHELM KORTE

Synthesen mit Kohlenmonoxyd, IV¹⁾

Carbonylierung von Cycloaliphaten

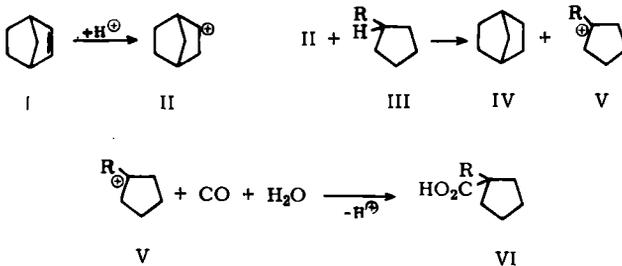
Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH
Schloß Birlinghoven bei Bonn, Siegkreis

(Eingegangen am 20. Mai 1964)

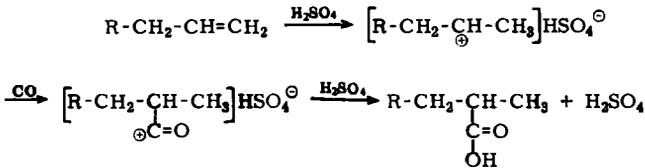
Cyclopropane und Cyclobutane lassen sich in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 20 und 70° mit Kohlenmonoxyd zu aliphatischen Carbonsäuren umsetzen. Die H. KOCHSche Carbonsäuresynthese läßt sich also auch auf reaktionsfähige Cycloaliphaten ausdehnen. Die Reaktionsfähigkeit der Cycloaliphaten nimmt mit zunehmender Alkylsubstitution ab. Cyclopropane reagieren leichter als die entsprechenden Cyclobutane.

Die von H. KOCH²⁾ und Mitarbeitern aufgefundene Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxyd in Gegenwart saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ oder HF/BF_3 führt zu sekundären und tertiären Carbonsäuren oder deren Estern.

Carbonyliert man ein Gemisch von Olefin (I) und gesättigtem Kohlenwasserstoff mit tertiärem Kohlenstoffatom (III), so finden sich im Reaktionsgemisch auch Carbonsäuren (VI), die vom Paraffin abzuleiten sind. Diese Ergebnisse werden durch Hydridübertragung vom Paraffin auf das Olefin gedeutet³⁾.



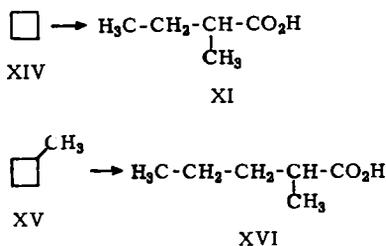
Wir untersuchten nun, ob gesättigte Kohlenwasserstoffe auch ohne Anwesenheit von Olefinen zu carbonylieren sind. Der Mechanismus der Carbonylierungsreaktion



¹⁾ III. Mitteil.: J. FALBE und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 1104 [1964].

²⁾ Brennstoff-Chemie 36, 321 [1955].

³⁾ W. HAAF und H. KOCH, Liebigs Ann. Chem. 638, 122 [1960].



Alle sauren Reaktionsprodukte wurden nach Methylierung mit Diazomethan als Methylester gaschromatographisch analysiert.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß neben olefinischen auch aliphatische Kohlenwasserstoffe der KOCH-Reaktion zugänglich sind, wenn sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen Carboniumionen zu bilden vermögen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Gaschromatogramme wurden mit dem Virus Gasofract (Dr. Virus KG, Bonn) über eine Polyäthylenglykolsäule (2.5 m, \varnothing 0.3 cm) oder mit dem Perkin-Elmer 116 E über eine Polypropylenglykolsäule (50 m, \varnothing 0.25 mm) aufgenommen.

*Carbonylierung von Cyclopropan (VII)*⁶⁾: In einem 0.5-l-Magnethubrührautoklaven (Fa. Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr) wurden bei Raumtemperatur zu 300 ccm (552 g) vorgelegter Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) nach Spülen mit CO 42 g Cyclopropan eingedrückt. Anschließend wurde 6 Stdn. unter 300 at CO bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde der Autoklav über 2 auf -80° gehaltene Kühlfallen entspannt und der Autoklavinhalt unter Rühren auf 500 g Eis gegossen. Es wurde kein Cyclopropan zurückerhalten, was einem Umsatz von 100% entsprach.

Das hydrolysierte Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 250 ccm Benzol ausgeschüttelt und die zurückbleibende wäbr. Phase einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden ca. 50 ccm überdestilliert, die nach Sättigung mit Kochsalz 2 mal mit ca. 50 ccm Äther ausgeschüttelt wurden.

Die vereinigten benzol. Extrakte wurden 3 mal mit je 150 ccm 25-proz. Natronlauge geschüttelt, die wäbr.-alkalischen Lösungen mit konz. Salzsäure angesäuert und anschließend mit 3 mal je 150 ccm n-Hexan ausgeschüttelt. Die erhaltene Lösung wurde mit dem aus der Wasserdampfdestillation erhaltenen äther. Extrakt vereinigt. Nach Trocknen wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 70 g (80%) einer bei $60-64^\circ/15$ Torr siedenden Säure zurück, die nach Überführung in den Methylester mit Diazomethan gaschromatographisch als reine Isobuttersäure identifiziert wurde.

*Carbonylierung von Methylcyclopropan (X)*⁷⁾: 37 g Methylcyclopropan wurden nach obigem Verfahren im 0.5-l-Magnethubrührautoklaven mit 300 ccm (552 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) 6 Stdn. bei 30° unter 300 at CO gerührt. Der Umsatz betrug 95%. Die Aufarbeitung ergab 51.5 g (78%) 2-Methyl-buttersäure (XI) vom Sdp.₁₂ $68-70^\circ$, die gaschromatographisch als Methylester identifiziert wurde.

*Carbonylierung von 1.1-Dimethyl-cyclopropan (XII)*⁸⁾: 38 g Dimethylcyclopropan XII, die in 250 ccm (460 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) über 7 Stdn. bei 50° mit 300 at CO behandelt wurden,

6) R. WILLSTÄTTER und J. BRUCE, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4456 [1907].

7) N. DEMJANOFF, Chem. Ber. 28, 21 [1895].

8) F. C. WHITMORE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 63, 124 [1941].

ergaben bei einem Umsatz von 90% 36.8 g (60%) 2,2-Dimethyl-buttersäure (XIII) vom Sdp.₁₃ 83–86°.

*Carbonylierung von Cyclobutan (XIV)*⁹⁾: Aus 18 g Cyclobutan wurden mit 150 ccm (273 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) und 300 at CO nach 10 Stdn. bei 50° bei einem Umsatz von 75% 12 g (38%) eines Gemisches isomerer Pentancarbonsäuren vom Sdp.₁₂ 68–71° erhalten, das zu ca. 80% aus 2-Methyl-buttersäure bestand.

Carbonylierung von Methylcyclobutan (XV): Das eingesetzte Methylcyclobutan wurde durch Hydrierung von Methylencyclobutan¹⁰⁾ mit Pt/H₂ (1 at) bei Raumtemperatur dargestellt.

Aus 26 g Methylcyclobutan wurden mit 250 ccm (460 g) Schwefelsäure (d_4^{20} 1.84) und 300 at CO nach 6 Stdn. bei 70° bei einem Umsatz von 57% 7.3 g (17%) mit 2,2-Dimethyl-buttersäure verunreinigte 2-Methyl-valeriansäure (XVI) vom Sdp.₁₂ 92–95° erhalten.

⁹⁾ J. CASON und R. L. WAY, J. org. Chemistry 14, 31 [1949].

¹⁰⁾ J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949]; W. SHAND JR. und Mitarbb., ebenda 66, 636 [1944].